

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092444

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 08-265533

(71)Applicant : JAPAN GORE TEX INC

(22)Date of filing : 13.09.1996

(72)Inventor : MUSHIAKI NAOFUMI

(54) SOLID HIGH MOLECULAR ELECTROLYTE COMPLEX FOR ELECTROCHEMICAL REACTION DEVICE AND ELECTROCHEMICAL REACTION DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte complex having excellent ion conductivity, superior mechanical strength, and heat resistance by containing solid high molecular electrolyte in the pores of an extended porous polytetrafluoroethylene molded body which has continuous pores and the pore inner surfaces are coated by metal oxide.

SOLUTION: A solution-like gelation product, which is formed by causing hydrolytic metal-containing organic compound to react with water, is penetrated into the pores of a film-like extended porous polytetrafluoroethylene (ePPTFE) molded body, and after the solution-like gelation product is formed into solid-like, the same is heated and dried so as to form metal oxide layers which are thinly, uniformly, and integrally sticking onto surfaces in the pores. Solid high molecular electrolyte is contained in the pores in which the metal oxide layers of the ePPTFE molded body are formed so as to constitute a solid high molecular electrolyte complex. Thereby, it is possible to obtain the solid high molecular electrolyte complex which has a superior solid high molecular electrolyte hold property, superior mechanical strength and durability, and high ion conductivity and ion capacity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92444

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 6/18

H 0 1 M 6/18

E

10/40

10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-265533

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月13日

(71) 出願人 000107387

ジャパングアテックス株式会社

東京都世田谷区赤堤 1丁目42番5号

(72) 発明者 虫明 直文

東京都世田谷区赤堤 1丁目42番5号 ジャ

パングアテックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気化学反応装置用固体高分子電解質複合体及びそれを用いた電気化学反応装置

(57) 【要約】

【課題】 良好なイオン伝導性を有するとともに、機械的強度及び耐熱性に優れた電気化学反応装置用固体電解質複合体及びそれを用いた電気化学反応装置を提供する。

【解決手段】 連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体の該細孔内に、固体高分子電解質を含有させたことを特徴とする電気化学反応装置用固体高分子電解質複合体。電解質を含む電気化学反応装置において、該電解質として、前記固体高分子電解質複合体を用いることを特徴とする電気化学反応装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体の該細孔内に、固体高分子電解質を含有させたことを特徴とする電気化学反応装置用固体高分子電解質複合体。

【請求項2】 電解質を含む電気化学反応装置において、該電解質として、請求項1の固体高分子電解質複合体を用いることを特徴とする電気化学反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池等の電気化学反応装置に用いられる固体高分子電解質複合体及びそれを用いた電気化学反応装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、リチウム電池などの電解質として、①セパレータに兼用することができるため、電池のエネルギー密度を高めることができる、②オールソリッド化により、液漏れのない信頼性の高い電池が得られる、③電池の薄型化、軽量化、異形化が容易である等の利点により、固体高分子電解質が脚光を浴びつつある。従来の固体高分子電解質は、①金属塩を含有する高分子と②電解液を含有する高分子ゲルとに分類できる。前者のタイプでは、PEO（ポリエチレンオキシド）のような極性高分子と金属塩とが錯体を形成しており、高分子鎖の分子運動に伴ってリチウムなどのイオンが運ばれる。この固体高分子電解質の場合、機械的強度は大きいものの、そのイオン伝導度は室温において $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ オーダーが限界であった。そのため、高分子鎖の分子運動を大きくするために、分子量を下げたり、高分子を軟化させる必要があるが、このために、結局は、機械的強度の低下を招いていた。一方、後者のタイプでは、含有した電解液がイオン伝導の役割を果たし、高分子が固体としての形状を保持している。この固体高分子電解質の場合、そのイオン伝導度は、実用範囲の $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ オーダーになるが、電解液により高分子が可塑化し、機械的強度は小さくなるという欠点がある。従来より、固体高分子電解質としては、そのイオン伝導度が $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ オーダーで、厚さが従来のセパレータ並で取り扱い上問題のない強度を有しているものが要望されている。その上、近年においては、電気化学反応装置の高性能化に伴い、電気化学反応装置用固体高分子電解質としては、万一装置が温度上昇した時に隔膜機能を維持し続けることができるかどうかという耐熱性も考慮しなければならないようになってきている。固体高分子電解質のイオン伝導度と機械的強度の両方を満足させるものとして、高分子多孔膜の空孔中に固体高分子電解質を充填した複合固体高分子電解質が提案されている（特開平1-158051号、特開平2-230662号、特開平2-291607号等）が、未だ満足し得るものとはいえない

い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、良好なイオン伝導性を有するとともに、機械的強度及び耐熱性に優れた電気化学反応装置用固体電解質複合体及びそれを用いた電気化学反応装置を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体の該細孔内に、固体高分子電解質を含有させたことを特徴とする電気化学反応装置用固体高分子電解質複合体が提供される。また本発明によれば、電解質を含む電気化学反応装置において、該電解質として、前記固体高分子電解質複合体を用いることを特徴とする電気化学反応装置が提供される。

【0005】本発明で用いる固体高分子電解質としては、従来公知の各種のものが用いられる。このようなものには、①高分子物質に電解質（金属塩）を含有させたものや、②電解質を含有する高分子ゲルの他、③高分子物質が電解質である高分子電解質等が包含される。前記①の固体高分子電解質において、その高分子物質としては、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン、架橋ポリエーテル、ポリエーテルセグメント含有ポリマー、アルコキシ基を有するビニルシランのポリマー、エチレンオキシ基（EO）を有するポリメチルシロキサン、EO基を有するポリホスファセン、EO基を有するポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド等の極性高分子物質が挙げられる。一方、電解質としては、各種の金属塩、例えば、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiF 、 NaI 、 LiI 、 NaSCN 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiBPh_4 （Ph：フェニル基）等のアルカリ金属塩の他、硫酸、リン酸、トリフッ化メタンスルホン酸、テトラフッ化エチレンスルホン酸等のプロトン酸等が挙げられる。前記②の固体高分子電解質は、電解質を含む溶液を吸収してゲル化した高分子物質を挙げることができる。その電解質溶液としては、プロピレンカーボネート、 δ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルスルホキサイド、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン等の有機溶媒に電解質及び必要に応じての可溶性ポリマーを溶解した溶液が挙げられる。また、高分子物質としては、前記電解質溶液を吸収してゲル化し得る架橋構造のポリマーであればどのようなものでもよく、従来公知の各種のものが挙げられ、特に制約されない。前記③の高分子電解質としては、スルホン酸基を含有するポリマーを挙げることができる。

【0006】本発明においては、前記固体高分子電解質を保持させるために、連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体を用いるが、この場合の金属酸化物としては、Li、Be、B、Na、Mg、Al、A i、P、K、Ca、Ce、Ti、V、Cr、Mn、Fe Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Se、Rb、S r、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Cd、In、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、P r、Nd、Sm、Eu、Cd、Tb、Dy、Ho、E r、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、Hf、Ta、W、Pt、Ti、Pb、Bi等の元素の酸化物が挙げられる。

【0007】延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（以下、単にe PPTFEと略記する）は、従来公知のものであり、このものについては、特公昭56-45773号公報、特公昭56-17216号公報、米国特許第4187390号明細書等に詳述されている。このe PPTFE成形体において、その最大細孔径は0.01~10 μ m、好ましくは0.5~5 μ mであり、その空隙率は40~95%、好ましくは70~95%である。その成形体の形状は特に制約されないが、通常はフィルム状である。この場合のフィルムの厚さは、1~500 μ m、好ましくは1~100 μ m、より好ましくは10~50 μ mである。

【0008】細孔内表面が金属酸化物で被覆されたe PPTFE成形体は、加水分解性金属含有有機化合物を水と反応させて形成した溶液状のゲル化生成物をe PPTFE成形体に含浸させる工程と、該成形体に含浸させた溶液状ゲル化生成物に水を反応させて固体状ゲル化生成物に変換させる工程と、このようにして成形体内に形成された固体状ゲル化生成物を加熱乾燥させる工程を含む方法により製造することができる。

【0009】前記加水分解性金属含有有機化合物（金属酸化物前駆体とも言う）としては、金属アルコキシドや金属錯体が用いられる。金属アルコキシドの具体例としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、ジルコニウムイソプロピレート、ジルコニウムブチレート、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラターシャリーブトキシシラン等が挙げられる。金属錯体の具体例としては、チタンテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネートなどの金属アセチルアセトネートなどが挙げられる。本発明においては、特にテトラエトキシシランのごときシリコン系アルコキシドが好適に使用される。

【0010】前記金属酸化物前駆体は、これをEPPTFE成形体と複合化させる前に、水と接触させて、部分的にゲル化させ、溶液状のゲル化生成物とする。このゲ

ル化反応は、従来良く知られた反応であり、加水分解・重縮合反応が含まれる。金属酸化物前駆体の部分ゲル化を行うには、金属酸化物前駆体を水に添加し、攪拌混合すればよい。この場合、水中には、水混和性有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールを混合させることができるし、さらに、必要に応じ、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸等の酸類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の塩基類を添加することもできる。また、金属酸化物前駆体の部分的ゲル化反応は、金属酸化物前駆体の有機溶媒溶液に水を添加し、攪拌混合することによっても行うことができる。この場合の有機溶媒としては、金属酸化物を溶解し得るものであればどのようなものでも良く、アルコール類の他、脂肪族系、及び芳香族系の炭化水素類も使用することができる。ゲル化反応は、一般的に0~100℃、好ましくは60~80℃の温度で行われる。水の使用割合は、金属酸化物前駆体1モルに対し、0.1~100モル、好ましくは1~10モルの割合である。ゲル化反応は密閉又は不活性ガス気流下で行うのが好ましいが、外気中の水分によりゲル化反応を進行させることも可能である。前記のようにして金属酸化物前駆体の溶液状の部分ゲル化生成物が得られる。本明細書で言う金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物とは、完全ゲル化物である流動性のない固体状の金属酸化物含水ゲルに対応して使用されるものを言う。

【0011】金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物を成形体に複合化させるには、その溶液状の部分ゲル化生成物中へ成形体を浸漬したり、溶液状の部分ゲル化生成物を成形体にスプレー塗布やロール塗布する方法等が採用され、部分ゲル化生成物を成形体の表面部及び内部の空隙に充填し得る方法であればどのようなものでも使用可能である。このようにして金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物を複合化させた成形体は、その金属酸化物前駆体のゲル化反応をさらに進行させ、完全ゲル化生成物である固体状の金属酸化物含水ゲルを形成させるために、過剰の水分と接触させる。この完全ゲル化のためには、金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物を複合化させた成形体を水中に浸漬する方法を使用するのが好ましいが、スプレー等により、噴霧水を吹きつける方法、水蒸気を吹きつける方法等も使用することができる。この場合、使用する水は、ゲル化反応を促進させるために、酸やアルカリを含むことができる。このゲル化反応の終了後には、成形体の細孔内表面には金属酸化物含水ゲルが被膜状に生成するが、これを30℃以下、好ましくは20℃以下で乾燥させることにより、細孔内表面に薄く均一に一体付着した金属酸化物層を形成させることができる。この金属酸化物層の厚さは、0.01~0.2 μ m、好ましくは0.02~0.1 μ mであり、しかもその金属酸化物は、前記のようにして形成された金属酸化物含水ゲルから形成されたものであることから、連続し

た一体の被膜となり、多孔質体からの剥離を生じにくい密着性のすぐれたものとなっている。この金属酸化物複合化成形体は高い空孔容積を示し、元の成形体の空孔容積の50%以上、好ましくは70%以上の空孔を保持する。

【0012】本発明の固体高分子電解質複合体は、前記のようにして得られる連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されているEPPTFE成形体の細孔内に、前記した固体高分子電解質を含有させて複合化したものである。成形体の細孔内に固体高分子電解質を含有させる方法としては、固体高分子電解質を含む溶液又は分散液を成形体の細孔内に、ロール塗布法や、スプレー法、浸漬法等の方法により、充填させた後、溶媒を除去する方法や、電解質とモノマーからなる重合用液を成形体の細孔内に充填した後、細孔内で重合反応させる方法、電解質とモノマーと溶媒からなる重合用液を成形体の細孔内に充填した後、細孔内で重合反応させた後、溶媒を除去する方法、電解質を含む高分子の部分ゲル化液を成形体の細孔内に充填した後、細孔内でゲル化させる方法等が挙げられる。成形体の細孔内に固体高分子電解質を含有させる具体的方法としては、その固体高分子電解質の種類に応じて適宜の方法を採用すればよい。

【0013】本発明の複合体において、その基材となるその細孔内表面が金属酸化物で被覆されたePPTFE成形体は、以下に示すような各種の役割を果たす。その第1の役割は、複合体に対して長期にわたって大きな機械的強度を与える。ePPTFE成形体は、元来機械的強度にすぐれたものであるが、本発明の場合、その細孔内表面に金属酸化物被膜が形成されていることから、より一層高められた機械的強度を有する。その第2の役割は、その細孔内に固体高分子電解質を高含有率で安定に保持するマトリックスとしての役割を示す。ePPTFE成形体は、高い空孔率を有するため、多くの量の固体高分子電解質を含有保持することが可能となる。また、細孔内に充填された固体高分子電解質は、そのePPTFEの微細繊維と微小結節により保持されるため、容易に脱離されることはない。しかも、本発明の場合、その細孔内表面には金属酸化物被覆が形成されているため、固体高分子電解質とのなじみ（濡れ性）が向上し、その細孔内への固体高分子電解質の充填が容易となる上、充填後においては、その固体高分子電解質が脱離しにくくなる。その第3の役割は、温度上昇時における隔膜として作用する。リチウム電池等の電気化学反応装置においては、高性能化がますます進められており、高電流密度の充放電の繰り返しや、短絡等のトラブルにより、装置温度が上昇することが考えられる。固体高分子電解質に耐熱性や高温時での形状保持性がない場合、その隔膜機能が失われ、全面短絡に至り、事故につながる危険性がある。ePPTFE成形体は、高温において固体高分子電解質がその隔膜としての機能を失っても、電極間の短

絡を防ぐ隔膜としての作用を示す。しかも本発明の場合、その細孔内表面には無機物である金属酸化物被覆が形成されているため、その成形体の耐熱性は一層高められたものとなる。

【0014】本発明の固体高分子電解質複合体は、その基材として用いる細孔内表面が金属酸化物被膜で被覆されたePPTFE成形体の作用により、その固体高分子電解質の保持性にすぐれるとともに、すぐれた機械的強度及び耐熱性を有し、さらに高いイオン伝導度と高いイオン容量を有し、電気化学反応装置用電解質として有利に適用される。本発明における電気化学反応装置には、電解質を含む従来公知の各種のものが包含される。このようなものとしては、例えば、リチウム一次電池、マグネシウム電池等の一次電池や、リチウム二次電池、ポリマー電池等の二次電池、燃料電池等が挙げられる。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0016】実施例1

テトラエトキシシラン（信越シリコーン（株）製）100部、水52部、エタノール133部を、塩化カルシウム管により外気からの水分供給を遮断した還流下に於いて、80℃、24hr反応せしめ、金属酸化物前駆体の部分ゲル化溶液を調製した。この溶液を、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜（ジャパンゴアテックス（株）製、厚さ25μm、孔径0.5μm、厚さ40μm、空孔率92%）に含浸させた後、60℃の温水中に5時間浸漬し、ゲル化を完結せしめた。これを150℃の恒温槽にて30分間乾燥せしめ、多孔質体の内表面を含む露出表面がシリカゲルにより被覆されたシリカゲル複合化延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を得た。この複合膜は、元の多孔質膜の空孔の80%以上を残存し、高い空孔率を示すものであった。次に、有機溶媒としてのプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの容積比が1：1混合溶媒に、濃度が1MとなるようにLiPF₆を溶解してなる有機電解液に、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体（モル比90：10）粉末を1.5g/10mlの割合で加えると同時にアセトニトリルを1.5g/10mlの割合で加え、高分子ゲル分子/電解質混合物のアセトニトリル希釈物を調製する。続いて、高分子ゲル/電解質混合物のアセトニトリル希釈物を前記のシリカゲル複合化延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜の細孔（空隙部分）に含浸させた後、60℃にて5時間以上真空乾燥を行ってアセトニトリルを除去し、その後、-20℃に冷却することで、厚さ25μmの固体高分子電解質複合体を得た。この高分子固体電解質複合体のイオン伝導度（20℃：複素インピーダンス法）及び引張強度を測定した。その結果を表1に示した。

【0017】比較例1

実施例1と同様にして調製した高分子ゲル／電解質混合物のアセトニトリル希釈物をキャスト法を用いて、厚さ25 μ mの固体高分子電解質（単体）を得た。この場合、固体高分子電解質単体では、機械的強度不足で取り扱いが困難で実用的な膜とはならなかった。なお、比較のため、前記と同様にして、厚さ100 μ mの高分子／電解質からなる固体高分子電解質フィルム（単体）を作り、このもののイオン伝導度（20℃：複素インピーダンス法）及び引張強度を測定した。その結果を表1に示した。

項 目	実施例1	比較例
イオン伝導度 (S/cm ²)	1.5 $\times 10^{-3}$	1.5 $\times 10^{-3}$
引張強度 (kg/cm ²)	150	8

【0020】実施例2

次に、前記の固体高分子電解質複合体を用いた電気化学反応装置の1つの実施例として、リチウム2次電池を例にとって説明する。図1は、本発明のリチウム2次電池の構成断面略図である。図1において、1は本発明による固体高分子電解質複合体フィルム、2はアルミニウム製正極集電体兼正極端子フィルム、3はLiCoO₂、アセチレンブラック、高分子ゲル／電解質混合物（上記アセトニトリル溶液からアセトニトリルを除去したものに相当）よりなる正極フィルム、4は銅製負極集電体兼負極端子フィルム、5はグラファイト、高分子ゲル／電解質混合物（上記アセトニトリル溶液からアセトニトリルを除去したものに相当）よりなる負極フィルム、6は封止部、7はケーシングである。図2はアルミニウム製正極集電体兼正極端子フィルムの平面図を示す。図2において、Aは正極端子部、Bは正極集電体部を示す。図3は銅製負極集電体兼負極端子フィルムの平面図を示す。図3において、Cは負極端子部、Dは負極集電体部を示す。

【0021】以下、前記電池の作製方法を説明する。

（1）アルミニウム製正極集電体兼正極端子フィルムと正極フィルムとの積層体Lの作製
有機溶媒としてのプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの容積比1：1混合溶媒に、濃度が1MとなるようにLiPF₆を溶解してなる有機電解液100mlに、アクリロニトリルーメチルアクリレート共重合体（モル比90：10）粉末を15gを加えると同時にアセトニトリルを12g加え、高分子ゲル／電解質混合物のアセトニトリル希釈物を調製した。次に、前記高分子ゲル／電解質混合物のアセトニトリル希釈物7.3gに、平均粒径約20 μ mのLiCoO₂粉末4g、アセチレンブラック0.2gを加えて均一攪拌を行い正極用原液を調製した。この原液を厚さ20 μ mの図2に示す

【0018】表1より、本発明の固体高分子電解質複合体は、従来の固体高分子電解質のイオン伝導度を保持した状態で、機械的強度が大きく向上した固体高分子電解質であることがわかる。また、本発明の複合体は薄膜化することが容易で、安定して25 μ m程度の固体高分子電解質膜を作製可能なため、固体高分子電解質部分の抵抗を小さくすることができる。

【0019】

【表1】

平面形状を有するアルミニウム製正極集電体2上にその端子部Aを除く全面に流延し、60℃にて5時間以上真空乾燥を行ってアセトニトリルを除去したのち、-20℃に冷却した。このようにして、アルミニウム製正極集電体兼正極端子フィルム2と、正極フィルム3との積層体Lを得る。この積層体Lにおいて、その端子部（図2のA）の寸法は1cm \times 2cmで、その厚さは20 μ mであり、正極集電体部（図2のB）の寸法は5.8cm \times 5.8cmで、その厚さは220 μ mである。

（2）銅製負極集電体兼負極端子フィルムと負極フィルムとの積層体Mの作製

前記高分子ゲル／電解質混合物のアセトニトリル希釈物7.3gに、平均粒径約10 μ mの難黒鉛化炭素材料4gを加えて均一攪拌を行い負極用原液を調製した。この原液を厚さ20 μ mの図3に示す平面形状を有する銅製負極集電体4上にその端子部Cを除いた全面に流延し、60℃にて5時間以上真空乾燥を行ってアセトニトリルを除去したのち、-20℃に冷却した。このようにして、銅製負極集電体兼負極端子フィルム4と、負極フィルム5との積層体Mを得る。この積層体Mにおいて、その端子部（図3のC）の寸法は1cm \times 2cmで、その厚さは20 μ mであり、負極集電体部（図3のD）の寸法は5.8cm \times 5.8cmで、その厚さは520 μ mである。

（3）固体高分子電解質複合体フィルムの作製

実施例1の固体高分子電解質複合体フィルム（厚さ25 μ m）から、寸法5.8cm \times 5.8cmのフィルム1を作製した。

（4）電池の作製

固体高分子電解質複合体フィルム1の一方の面に前記積層体Lを重ね、その他方の面に前記積層体Mを重ね、全体を1kg/cm²の圧力で1分間加圧して積層体を形成した。次に、この積層体を、1つの開放端を有する厚

さ1mmのポリプロピレンからなるケーシング（図1の7）内に挿入し、その開放端をポリプロピレン樹脂フィルムで封止して、封止部（図1の6）とした。

【0022】前記のようにして得たリチウム二次電池を、20℃で、8mA定電流放電で、上限4.3V、下限3.0Vの充放電サイクル試験を行い、その結果を表2に示した。

【0023】比較例2

実施例2において、電解質フィルムとして、固体高分子電解質複合体フィルムの代わりに比較例1の厚さ25μmの固体高分子電解質（単体）を用いてリチウム2次電池を作製しようとしたが、取り扱いが困難なため作製できなかった。そこで、固体高分子電解質複合体フィルムの代わりに比較例1の厚さ100μmの固体高分子電解質フィルム（単体）を用い、それ以外は、実施例2と同様にしてリチウム2次電池を作製した。この電池を、20℃で、8mA定電流放電で、上限4.3V、下限3.0Vの充放電サイクル試験を行い、その結果を表2に示した。表2から、本発明のリチウム2次電池は、長いサイクルにわたって安定で、200サイクルを超えてもほとんど容量劣化を起こさないことがわかる。一方、比較例2のリチウム2次電池は、固体高分子電解質（単体）部分の厚みが実施例2の電池の4倍で固体高分子電解質（単体）部分の抵抗が4倍となっているため、200サイクルを超えてもほとんど容量劣化を起こさないものの、放電容量は小さくなっていることがわかる。以上のことから、本発明によれば、高性能の小型電池を得ることができる。

【0024】

【表2】

充放電サイクル数 (回)	放電容量(mAh)	
	本発明品	比較品
1	46.5	40.0
50	56.3	43.2
100	56.2	43.1
150	56.2	42.9
200	56.1	42.8
250	56.0	42.7

【0025】

【発明の効果】本発明の固体高分子電解質複合体は、薄膜フィルムとしても、その取扱いは容易である上、機械的強度及び耐熱性にすぐれるとともに、高いイオン伝導度を有し、各種の電気化学反応装置における電解質膜として有利に適用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるリチウム二次電池の構成断面略図を示す。

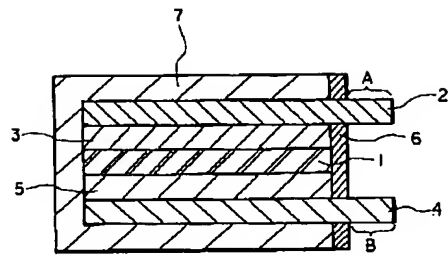
【図2】アルミニウム製正極集電体兼正極端子フィルムの平面図を示す。

【図3】銅製負極集電体兼負極端子フィルムの平面図を示す。

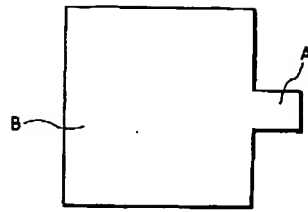
【符号の説明】

- 1 固体高分子電解質複合体フィルム
- 2 正極集電体兼正極端子フィルム
- 3 正極フィルム
- 4 負極集電体兼負極端子フィルム
- 5 負極フィルム
- 6 封止部
- 7 ケーシング
- A 正極端子部
- B 正極集電体部
- C 負極端子部
- D 負極集電体部

【図1】



【図2】



【図3】

